

PAT-NO: JP02001348270A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001348270 A
TITLE: DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION
PUBN-DATE: December 18, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MASUMURA, HITOSHI	N/A
KOBAYASHI, AKITOMO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
PHILIPS JAPAN LTD	N/A

APPL-NO: JP2000163353

APPL-DATE: May 31, 2000

INT-CL (IPC): C04B035/46, H01B003/12 , H01G004/12 , H01P007/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dielectric ceramic composition capable of being sintered at a low temperature.

SOLUTION: Eight kinds of compounds of ZnO, SiO₂, CuO, Al₂O₃, MgO, BaCO₃, B₂O₃ and Bi₂O₃ are added to (BaNdSm)TiO₃ and then the resulting mixture is wet-mixed for 3 h.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-348270

(P2001-348270A)

(43)公開日 平成13年12月18日(2001.12.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	C 4 G 0 3 1
H 0 1 B 3/12	3 0 4	H 0 1 B 3/12	3 0 4 5 E 0 0 1
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12	3 5 8 5 G 3 0 3
	4 1 5		4 1 5 5 J 0 0 6
H 0 1 P 7/10		H 0 1 P 7/10	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-163353(P2000-163353)

(22)出願日 平成12年5月31日(2000.5.31)

(71)出願人 000112451

日本フィリップス株式会社

東京都港区港南2-13-37 フィリップスビル

(72)発明者 増村 均

東京都港区港南2丁目13番37号 フィリップスビル 日本フィリップス株式会社内

(72)発明者 小林 礼智

東京都港区港南2丁目13番37号 フィリップスビル 日本フィリップス株式会社内

(74)代理人 100087789

弁理士 津軽 進

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 誘電体磁器組成物

(57)【要約】

【課題】低温焼成が可能な誘電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】(BaNdSm)TiO₃に、ZnO、SiO₂、CuO、Al₂O₃、MgO、BaCO₃、B₂O₃、及びBi₂O₃の8種類の化合物を加えて3時間湿式混合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (BaNdSm)TiO₃、ZnO、SiO₂、CuO、Al₂O₃、MgO、B₂O₃、Bi₂O₃、及びBaCO₃又はBaOを含有することを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項2】 前記ZnO、SiO₂、CuO、Al₂O₃、MgO、B₂O₃、Bi₂O₃、及びBaCO₃又はBaOを合わせた重量が、前記(BaNdSm)TiO₃の重量の20%～30%であることを特徴とする請求項1に記載の誘電体磁器組成物

【請求項3】 前記ZnO、SiO₂、CuO、Al₂O₃、MgO、B₂O₃、及びBaCO₃又はBaOを合わせた重量と、前記Bi₂O₃の重量との比が0.67～1.50の範囲であることを特徴とする請求項2に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】 前記SiO₂、CuO、及びAl₂O₃の平均粒径が、30nm以下であることを特徴とする請求項2又は3に記載の誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、(BaNdSm)TiO₃を含有する誘電体磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話などの高周波機器の小型化、高機能化、低価格化の急速な進行に伴い、これら高周波機器に使用される誘電体共振器にも、小型、高性能、及び低価格なものが望まれている。これら誘電体共振器などの材料として用いられる誘電体磁器組成物には、比誘電率及びQ値が高いことが要求される。この要求を満たす誘電体磁器組成物が、特開平7-104949号公報に公開されており、この公報の誘電体磁器組成物を用いて、例えば積層セラミックコンデンサを製造すると、良好な特性のコンデンサが得られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】積層セラミックコンデンサの内部電極の材料には、例えば、Pd、Pt、及びAu等の貴金属が用いられているが、これら貴金属を内部電極の材料に用いると、材料コストが高くなるという問題がある。従って、上記の貴金属の代わりに、Ag等の安価な金属を用いることが考えられる。ところが、このAgの融点が約960℃であるのに対し、上記の公報の誘電体磁器組成物の焼成温度は約1400℃に近い値である。従って、上記の公報の誘電体磁器組成物とAgとを組み合わせ積層セラミックコンデンサを製造する場合、誘電体磁器組成物を焼成するときに、Agが融解してしまうという問題がある。

【0004】本発明は、上記の事情に鑑み、低温焼成が可能な誘電体磁器組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の誘電体磁器組成物は、(BaNdSm)TiO₃、ZnO、SiO₂、CuO、Al₂O₃、MgO、B₂O₃、Bi₂O₃、及びBaCO₃又はBaOを含有することを特徴とする。

【0006】上記の材料を含有することにより、低温焼成が可能となる。

【0007】ここで、本発明の誘電体磁器組成物は、前記ZnO、SiO₂、CuO、Al₂O₃、MgO、B₂O₃、Bi₂O₃、及びBaCO₃又はBaOを合わせた重量が、前記(BaNdSm)TiO₃の重量の20%～30%であることが好ましく、また、前記ZnO、SiO₂、CuO、Al₂O₃、MgO、B₂O₃、及びBaCO₃又はBaOを合わせた重量と、前記Bi₂O₃の重量との比が0.67～1.50の範囲であることも好ましい。

【0008】これにより、比誘電率やQ値を高くすることができる。

【0009】更に、本発明の誘電体磁器組成物は、前記SiO₂、CuO、及びAl₂O₃の平均粒径が、30nm以下であることが好ましい。

【0010】これにより、さらに低い温度で焼成させることが可能となる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。

【0012】ここでは、本発明の誘電体磁器組成物の一例として、単板型のセラミックコンデンサの材料に好適な第1～第17実施形態の誘電体磁器組成物を取り挙げて説明する。これら第1～第17実施形態の誘電体磁器組成物は、Ba（バリウム）、Ti（チタン）、Nd（ネオジム）、及びSm（サマリウム）を有する磁器組成物(BaNdSm)TiO₃を主成分として含有し、この磁器組成物(BaNdSm)TiO₃に、ZnO、SiO₂、CuO、Al₂O₃、MgO、BaO、B₂O₃、及びBi₂O₃が添加された組成物である。以下、第1～第17実施形態の誘電体磁器組成物の製造方法について説明する。

【0013】これら第1～第17実施形態の誘電体磁器組成物の製造にあたっては、先ず、誘電体磁器組成物の主成分である磁器組成物(BaNdSm)TiO₃を製造する。この磁器組成物(BaNdSm)TiO₃は、以下のようにして製造する。

【0014】BaCO₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、及びTiO₂を出発原料として、これら原料を所定量だけ秤量する。ここでは、BaCO₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、及びTiO₂を、それぞれ、18mol%、11mol%、4mol%、及び67mol%秤量する。これら秤量した原料を、水を溶媒としてジルコニアビーズを用いて3時間湿式混合し、その後、乾燥する。このようにして得られたBaCO₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、及びTiO₂の混合体を1170℃の温度で2時間仮焼後、水を溶媒としてジルコニアビーズを用いて3時間湿式粉碎し、その後、乾燥させる。このようにして、(BaNdSm)TiO₃が製造される。

【0015】この製造された(BaNdSm)TiO₃

に、 ZnO 、 SiO_2 、 CuO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 BaCO_3 、 B_2O_3 、及び Bi_2O_3 の8種類の化合物（以下、 ZnO 、 SiO_2 、 CuO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 BaCO_3 、 B_2O_3 、及び Bi_2O_3 を合わせたこれら化合物を、省略して単に8種類の化合物Aと呼ぶことがある。）を加えて3時間湿式混合する。ここでは、 $(\text{BaNdSm})\text{TiO}_3$ に対し、上記の8種類の*

*化合物Aを構成する各化合物の混合割合や粒径を変えて、第1～第17実施形態の誘電体磁器組成物D1～D17を製造する。表1に、第1～第12実施形態の誘電体磁器組成物D1～D12の組成を示し、表2に、第13～第17実施形態の誘電体磁器組成物D13～D17の組成を示す。

【表1】

化合物名 粒径(nm)	A										B+Cの重量%	B/C
	$(\text{BaNdSm})\text{TiO}_3$	ZnO	SiO_2	CuO	Al_2O_3	MgO	BaCO_3	B_2O_3	B全体の重量%	Bi_2O_3		
O1(重量%)	100	2.79	2.24	0.50	1.01	0.30	2.59	0.57	10	10	20	1
D2(1)	100	3.20	2.24	0.50	1.01	0.30	2.18	0.57	10	10	20	1
D3(1)	100	2.50	2.24	0.50	1.01	0.30	2.80	0.65	10	10	20	1
D4(1)	100	3.00	2.00	0.70	0.70	0.30	2.73	0.57	10	10	20	1
O5(1)	100	2.79	2.14	0.60	0.81	0.50	2.59	0.57	10	10	20	1
D6(1)	100	1.40	1.12	0.23	0.51	0.15	1.30	0.29	5	5	10	1
D7(1)	100	4.19	3.36	0.75	1.52	0.45	3.89	0.86	15	15	30	1
D8(1)	100	5.58	4.48	1.00	2.02	0.60	5.18	1.14	20	20	40	1
D9(1)	100	3.35	2.69	0.60	1.21	0.36	3.11	0.68	12	8	20	1.5
D10(1)	100	3.91	3.14	0.70	1.41	0.42	3.63	0.80	14	6	20	2.3
D11(1)	100	2.23	1.79	0.40	0.81	0.24	2.07	0.46	8	12	20	0.67
D12(1)	100	1.67	1.34	0.30	0.61	0.18	1.55	0.34	6	14	20	0.43

【表2】

		A								C
		B								
化合物名	(BaNdSm)TiO ₃	ZnO ₃	SiO ₂	CuO	Al ₂ O ₃	MgO	BaCO ₃	B ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	
添加量	100	2.79	2.24	0.50	1.01	0.30	2.59	0.57	10	
D13(粒径)	500	100	1000	30	20	100	500	—	1000	
D14(↑)	500	100	1000	2000	20	100	500	—	1000	
D15(↑)	500	100	1000	2000	1000	100	500	—	1000	
D16(↑)	500	100	20	30	1000	100	500	—	1000	
D17(↑)	500	100	20	2000	1000	100	500	—	1000	
D1(↑)	500	100	20	30	20	100	500	—	1000	

【0016】表1には、 $(\text{BaNdSm})\text{TiO}_3$ の重量%を100としたときに、この $(\text{BaNdSm})\text{TiO}_3$ に対して添加されている各化合物の重量%が示されている。表1において、第1～第12実施形態の誘電体磁器組成物D1～D12のうちの第1～第5実施形態の誘電体磁器組成物D1～D5は、上記8種類の化合物Aのうち、 ZnO 、 SiO_2 、 CuO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 BaCO_3 、及び B_2O_3 の7種類の化合物（以下、 ZnO 、 SiO_2 、 CuO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 BaCO_3 、及び B_2O_3 を、省略して単に7種類の化合物Bと呼ぶことがある）を合わせた化合物が、 $(\text{BaNdSm})\text{TiO}_3$ に対して10重量%添加されており、残りの化合物 Bi_2O_3 （以下、 Bi_2O_3 を1種類の化合物Cと呼ぶことがある）も、 $(\text{BaNdSm})\text{TiO}_3$ に対して10重量%添加されているが、7種類

の化合物Bの添加比率が互いに異なっている。【0017】また、第1及び第6～第12実施形態の誘電体磁器組成物D1及びD6～D12については、いずれの誘電体磁器組成物D1及びD6～D12も、 ZnO 、 SiO_2 、 CuO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 BaCO_3 、及び B_2O_3 の添加比率が、27.9(ZnO):22.4(SiO_2):5.0(CuO):10.1(Al_2O_3):3.0(MgO):25.9(BaCO_3):5.7(B_2O_3)である。ただし、誘電体磁器組成物D1及びD6～D12については、7種類の化

※化合物B全体の重量%、若しくは、7種類の化合物B全体の重量と1種類の化合物Cの重量との比を表すB/Cが異なっている。

【0018】尚、 ZnO 、 SiO_2 、 CuO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 BaCO_3 、 B_2O_3 、及び Bi_2O_3 それぞれの平均粒径は、表1に記載されている通りである。 B_2O_3 の平均粒径は、 B_2O_3 が水に溶解するため省略してある。

【0019】また、表2に示されている第13～第17実施形態の誘電体磁器組成物D13～D17は、各化合物の添加量が第1実施形態の誘電体磁器組成物D1と同じであるが、化合物の粒径を変化させている。表2には、誘電体磁器組成物D13～D17それぞれに用いられている各化合物の粒径(nm)が示されている。尚、表2には、誘電体磁器組成物D13～D17の他に、誘電体磁器組成物D1についても、各化合物の粒径を記載してある。

【0020】以下に、これら誘電体磁器組成物D1～D17を用いて単板型のコンデンサを製造する方法について説明する。

【0021】まず、各誘電体磁器組成物D1～D17それぞれについて、水を溶媒としてジルコニアペースを用いて3時間湿式混合した後乾燥し、各誘電体磁器組成物D1～D17を乾粉にする。

【0022】この乾粉状態の各誘電体磁器組成物D1～

D17それぞれを、バインダとしてPVA（ポリビニルアルコール）を加えて造粒する。その後、造粒された各誘電体磁器組成物D1～D17それぞれを別々に16.5mmφの金型に充填し、プレス成形機を用いて3ton/cm²の圧力で成形する。これにより、各誘電体磁器組成物D1～D17それぞれが板状に成形された厚さ0.7mmのデスク状サンプルが製造される。その後、これら各デスク状サンプルを880℃～930℃で2時間空気中で焼成し、焼成された各デスクサンプルにAgペーストを印刷し750℃の温度で焼き付ける。このようにして、単板型コンデンサが製造される。

【0023】第1～第17実施形態の誘電体磁器組成物は、900℃前後の温度で焼成することができ、従来の誘電体磁器組成物と比較して低温焼成が可能となる。

【0024】尚、ここでは、第1～第17実施形態の誘電体磁器組成物を、単板型のコンデンサに用いた例につ*

*いて説明したが、他の電子部品の材料として用いることも可能である。

【0025】また、ここでは、第1～第17実施形態の誘電体磁器組成物の材料として、BaCO₃が用いられているが、このBaCO₃の代わりに、例えばBaOを用いることが可能である。ただし、BaOは不安定な材料であるので、BaOよりもBaCO₃を用いた方が誘電体磁器組成物を製造しやすい。

【0026】

10 【実施例】以下、本発明の実施例について、表1～表3を参照しながら説明する。

【0027】先ず、上記の第1～第17実施形態の誘電体磁器組成物D1～D17を用いて、実施例1～21の単板型コンデンサを製造した。表3に、実施例1～21の各単板型コンデンサの電気的特性を示す。

【表3】

	使用した誘電体磁器組成物	焼成温度(℃)	比誘電率 ϵ_s	Q値	TC(ppm/℃)
実施例1	D1	870	60	1000	-30
実施例2	D1	880	70	2000	-26
実施例3	D1	900	75	4000	-21
実施例4	D1	910	75	5000	-20
実施例5	D1	930	80	8000	-17
実施例6	D2	910	73	5000	-25
実施例7	D3	910	78	6000	-18
実施例8	D4	910	80	3500	-12
実施例9	D5	910	70	8000	-9
実施例10	D6	910	55	500	-50
実施例11	D7	910	73	6000	-20
実施例12	D8	910	62	1000	-15
実施例13	D9	910	70	5000	-18
実施例14	D10	910	63	5000	-25
実施例15	D11	910	78	3000	-15
実施例16	D12	910	80	1000	50
実施例17	D13	930	55	1000	-35
実施例18	D14	930	50	800	-50
実施例19	D15	930	50	500	-150
実施例20	D16	930	60	1000	-35
実施例21	D17	930	55	600	-100

【0028】これら実施例1～21のうち、実施例1～5は、第1実施形態の誘電体磁器組成物D1を、それぞれ870℃、880℃、900℃、910℃、及び930℃の互いに異なる5種類の焼成温度で焼成して製造された単板型コンデンサであり、実施例6～16は、第2～12実施形態の誘電体磁器組成物D2～D12それぞれを910℃の焼成温度で焼成して製造された単板型コンデンサであり、実施例17～21は、第13～第17実施形態の誘電体磁器組成物D13～D17それぞれを、930℃の焼成温度で焼成して製造された単板型コンデンサである。

【0029】各単板型コンデンサの比誘電率 ϵ_s 及びQ値は、1MHz、1V_{rsm}の条件で自動ブリッジ式測定器を用いて測定した。また、静電容量の温度依存性TC(ppm/℃)は、+25℃における静電容量を基準として、-55℃～+125℃での静電容量の温度依存性である。

※【0030】先ず、実施例1～5を参照すると、各単板型コンデンサの材料には、同じ誘電体磁器組成物D1が用いられているが、焼成温度を変えることにより、様々な特性のコンデンサが得られることがわかる。例えば、コンデンサを共振回路のキャパシタ成分に用いる場合について考えると、比誘電率 ϵ_s が70以上、Q値が2000以上、及びTCが±30(ppm/℃)以内の特性を有することが好ましいが、実施例1～5のうち、実施例2～5の単板型コンデンサが、誘電率 ϵ_s が70以上、Q値が2000以上、及びTCが±30(ppm/℃)以内の特性を有している。実施例2～5の単板型コンデンサは、焼成温度が880℃～930℃であり、このように、焼成温度を880℃～930℃にすることにより、共振回路のキャパシタ成分に好適なコンデンサが得られることがわかる。

【0031】次に、実施例4、及び実施例6～9を参照

※50 すると、各単板型コンデンサは、比誘電率 ϵ_s が70以

上、Q値が2000以上、及びTCが ± 30 (ppm/°C) 以内の特性を有しており、共振回路のキャパシタ成分に好適に使用できることがわかる。これら各実施例4、6～9の単板型コンデンサに用いられている誘電体磁器材料D1～D5は、表1に示すように、(BaNdSm)TiO₃に対して添加されている7種類の化合物B全体の重量%は互いに等しい(10%)が、各化合物の添加比率が互いに異なる。従って、共振回路のキャパシタ成分に好適なコンデンサを得るためには、誘電体磁器組成物を構成する各化合物の添加比率が或る一定の値に限られることはなく、様々な添加比率で、共振回路のキャパシタ成分に好適なコンデンサを得ることが可能であることがわかる。

【0032】次に、実施例4、10～12を参照すると、各実施例の焼成温度は互いに等しく910°Cであり、また、各実施例4、10～12のコンデンサに使用されている誘電体磁器組成物D1、D6～D8は、B/Cが互いに等しくB/C=1であるが、B+Cの重量%が互いに異なっている。具体的には、実施例4に用いられている誘電体磁器組成物D1はB+Cの重量%が20%、実施例10に用いられている誘電体磁器組成物D6はB+Cの重量%が10%、実施例11に用いられている誘電体磁器組成物D7はB+Cの重量%が30%、及び実施例12に用いられている誘電体磁器組成物D8はB+Cの重量%が40%である。各実施例4、10～12の単板型コンデンサのうち、B+Cの重量%が20～30%の範囲にある誘電体磁器組成物D1及びD7が用いられている実施例4及び11の単板型コンデンサは、比誘電率 ϵ_s が70以上、Q値が2000以上、及びTCが ± 30 (ppm/°C) 以内の特性を有している。従って、B+Cの重量%を20～30%の範囲にすることにより、共振回路のキャパシタ成分に好適なコンデンサが得られることがわかる。

【0033】次に、実施例4、13～16を参照すると、各実施例のコンデンサは、焼成温度が互いに等しく910°Cであるが、使用されている誘電体磁器組成物D1、D9～D12のB/Cが互いに異なっている。具体的には、実施例1に用いられている誘電体磁器組成物D1はB/Cが1、実施例13～16に用いられている誘電体磁器組成物D9～D12はB/Cがそれぞれ1、5、2、3、0.67、及び0.43である。各実施例4、13～16の単板型コンデンサのうち、B/Cの重量%が0.67～1.5の範囲にある誘電体磁器組成物D1、D9及びD11を用いた実施例4、13及び15の単板型コンデンサは、比誘電率 ϵ_s が70以上、Q値が2000以上、及びTCが ± 30 (ppm/°C) 以内の特性を有している。従って、B/Cを0.67～1.5の範囲にすることにより、共振回路のキャパシタ成分に好適なコンデンサが得られることがわかる。

【0034】最後に、実施例5、及び17～21を参照すると、各実施例のコンデンサは、焼成温度が互いに等しく930°Cであるが、使用されている誘電体磁器組成物D1、D13～D17のSiO₂、CuO、及びAl₂O₃の粒径が互いに異なっている(表2参照)。各実施例5、及び17～21の単板型コンデンサのうち、SiO₂、CuO、及びAl₂O₃の粒径が30nm以下である誘電体磁器組成物D1を用いた実施例5の単板型コンデンサが、比誘電率 ϵ_s が70以上、Q値が2000以上、及びTCが ± 30 (ppm/°C) 以内の特性を有している。従って、SiO₂、CuO、及びAl₂O₃の粒径を30nm以下にすることにより、共振回路のキャパシタ成分に好適なコンデンサが得られることがわかる。

【発明の効果】以上説明したように、本発明の誘電体磁器組成物によれば、低温焼成が可能となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA06 AA07 AA11 AA25
AA26 AA28 AA29 AA30 AA35
BA09 GA03
5E001 AB01 AB03 AC09 AE00 AE02
AE03 AE04 AH05 AJ02
5G303 AA01 AA02 AB06 AB15 BA12
CA01 CB01 CB02 CB03 CB05
CB11 CB17 CB22 CB30 CB35
CB38 CB41
5J006 HC07